

DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

1. JP,54-086

④日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

④公開特許公報(A)

昭54-86521

⑥Int. Cl.<sup>8</sup>  
C 09 B 25/00

識別記号 ⑥日本分類  
23 A 0

庁内整理番号 ⑥公開 昭和54年(1979)7月10日  
6359-4H

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

④メチン染料

④特 願 昭53-150129

④出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ④1977年12月7日④西ドイツ  
(DE)④P2754403.2

④発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン  
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ  
・シラーシュトラッセ6  
同 フランツ・フアイヒトマイル  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・ムンデン

④発 明 者 ハイマー・シュトラッセ158  
クラウス・グリヒトール  
ドイツ連邦共和国6702パート・  
デュルクハイム・ゼーパツヘル  
・シュトラッセ96アー  
④出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール  
・ボツシューストラッセ38  
④代 理 人 弁理士 小林正雄

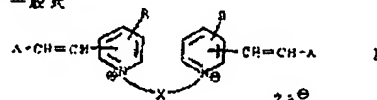
明 細 書

発明の名称

メチン染料

特許請求の範囲

1 一般式



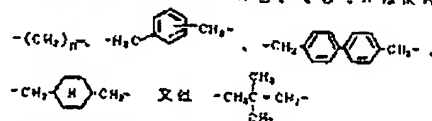
(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれ  
アリール基又はヘテロアリール基、 $A^{\oplus}$ はアミノ  
ン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、とし  
てXは陽イオンを意味し、その際メチン基は位置又  
はRに結合している)で表わされるメチン染料。

2 一般式



(式中A'は塩基原子、メチン基、エチン基、  
メチル基もしくはエチル基により置換されてい  
てもよいN,N-ジ置換アニノラニール基、イン

ドリル基又はカルボニル基、そしてXは次の



の残基を意味し、ここでnは2~10の数を意  
味し、 $A^{\oplus}$ は陽電の意味を有する)で表わされる  
特許請求の範囲外1項に記載の染料。

3 一般式



で表わされる化合物を、一般式

A-CHO

(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)  
で表わされるアルデヒド又はその誘導体と重合  
させることを特徴とする、一般式



-115-

BEST AVAILABLE COPY

BACK  
NEXT

MENU  
SEARCH

JP,54-086521,A

STANDARD ZOOM-UP ROTATION No Rotation REVERSAL

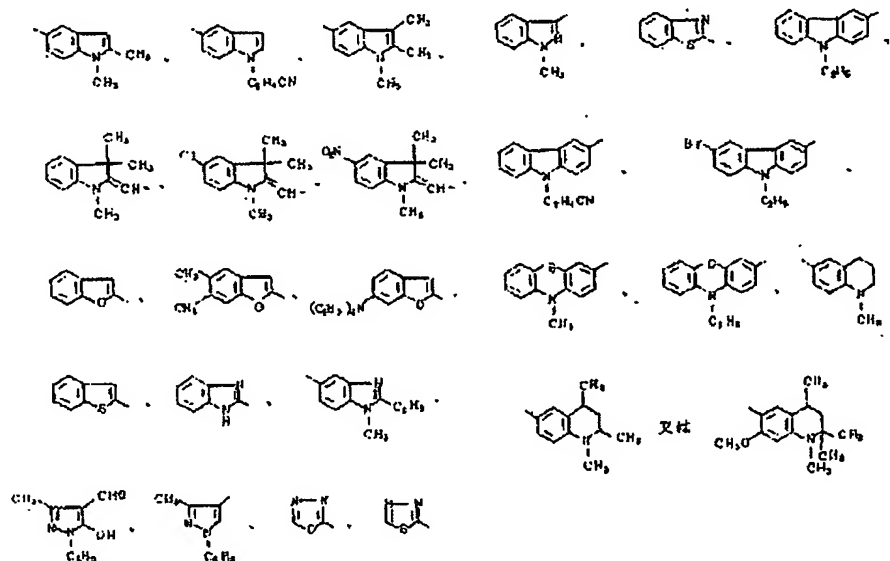




DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailab

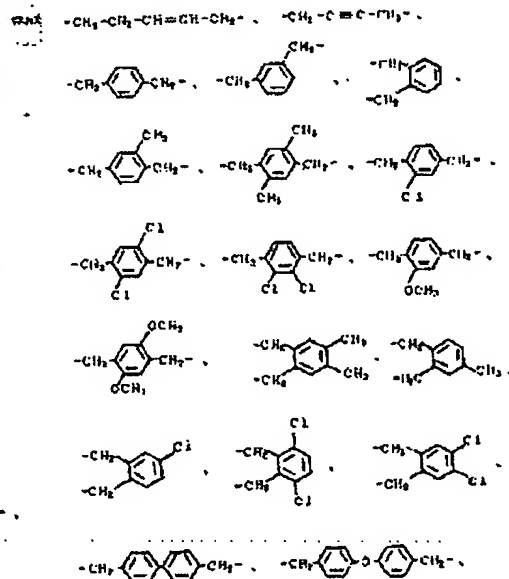
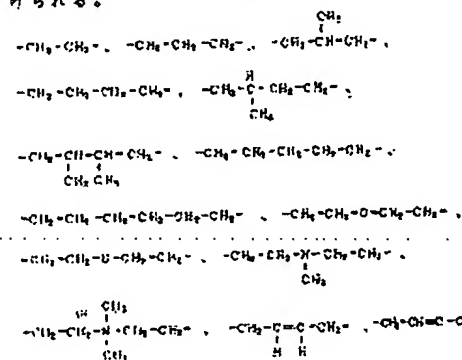
1. JP,54-086

特開昭54-86521(特)



炭素原子 X としては、脂肪族炭素及び芳香族炭素並びに炭素原子を含有する環基が用いられ、例えば場合により酸素原子、若くは硫黄原子により中断されたアルキレン基、場合により縮合されたフェニレン基、ナフチレン基もしくはナフチレン基又は場合により炭素原子を含有する飽和のシクロアルキレン基があげられる。

X のために初々には例え以下記のものがあげられる。



BACK

NEXT

MENU

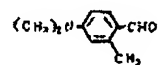
SEARCH



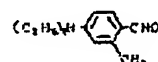


DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailab

1. JP,54-081



赤



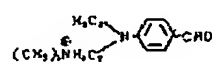
"



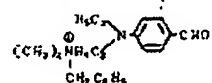
"



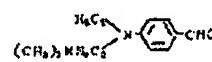
鮮橙赤



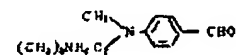
橙



"

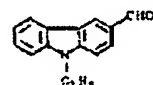
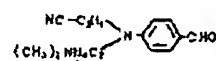


"

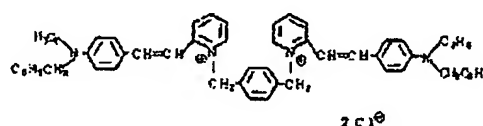


"

特開昭54- 8652 (7)

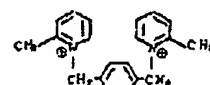


実施例 5



2 Cl<sup>⊖</sup>

式



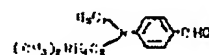
2 Cl<sup>⊖</sup>

の化合物 9 及び N-エタール-N-ベンジル  
D-アミノベンズアルデヒド 1, 2 部を、エタレ

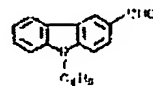
ングリコールモノメチルエーテル 2.1 部中でピ  
ペリジン 0.5 部を加えて 2 時間加熱し、液状  
染料を析出する。この液は紙を黄色に染  
色する。使用した図版は、実施例 1 と同様  
にして D-キシレンクロマト及び O-α-ピコリン  
から製造される。

次表に示すアルデヒドを用いて反応させ、そ  
して縮合生成物を用いて紙を染色すると、表中  
に示す色調が得られる。

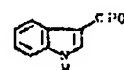
アルデヒド	色調
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CHO}$	橙
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙



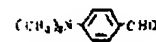
赤



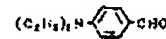
"



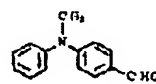
"



赤



"



橙

BACK

NEXT

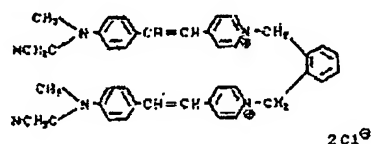
MENU

SEARCH

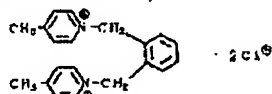
DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

1. JP,54-086

実施例 4



式



の四級塩 9 部及び N-メチル-N-シアノメチル-p-アミノベンズアルデヒド 1.6 部をエタノールに溶解し、そしてピペリジン 0.5 部を添加したのち 2 時間煮沸する。アセトンで希釈し、吸引ろ過して乾燥したのち、融点 110~112℃ (分解) の染料 2.6 部が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし紙類にセロームを染むに染色する。研水はわずかに着色しているにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引ろ過し、メタノールで洗浄して乾燥すると、染料 2.0 部が得られる。この染料は紙を褐色に染色する。

加工程は次のようにして製造される。α-ピコリン 3.7 部及び 1,4-ジブロムブタン 4.3 部をステレンダリコールモノメチルエーテル 10.0 部中で 5 時間煮沸加熱する。冷却したのちアセトンで希釈し、吸引ろ過すると、融点 25.4~25.6℃ の水溶性塩 6.4 部が得られる。

次に、このアルデヒドを用いた場合に得られる染料の色調を示す。

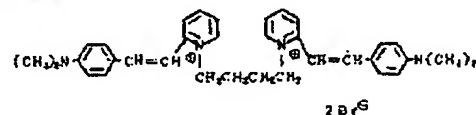
アルデヒド	色調
	橙
	黄
	黄

特開昭54-86521(公)

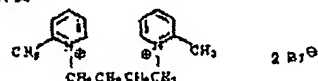
メチレン活性成分は、等モル量の α-ピコリン、ピロリド及び α-ピコリンをメチレンダリコール中で反応させることにより得られる。融点 24.5℃ (分解)、収率 70%。組成分析：計算値 19.6%、実測値 19%。

実施例 1 又は実施例 5 からのアルデヒドを用いると、同様の性質を有する染料が得られる。

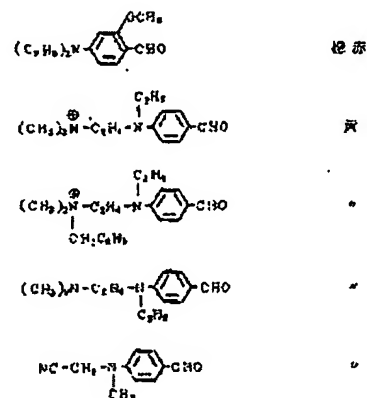
実施例 5



D-ジメチルアミノ-ベンズアルデヒド 1.5 部及び式



の四級塩 2.0 部を、エチルダリコール 5.0 部中でピペリジン 0.5 部の存在下に 1 時間煮沸加熱



下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用性質上の性質を有する染料が得られる。

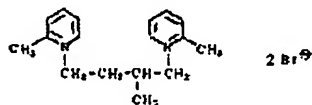


及び

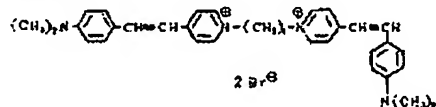


DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

1. JP.54-086



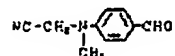
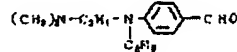
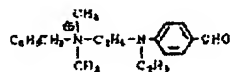
実施例 6



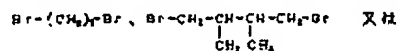
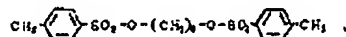
次式



のノナレン誘導化合物 20 部及び p-ジノナレン  
アミノベンズアルデヒド 15 部を、ピペリジン  
を加えてエタレングリコール 50 部中で 5 分  
間連続加熱する。冷却したものを引通すと、  
熔点 277~279 の結晶 20 部が得られる。  
この結晶は、紙を良好な降氷値で赤色色調に発  
色させる。



p-ピコリンの四級化のためは下記の化合物  
を用いる場合にも、同様の性質を有する結晶が  
得られる。

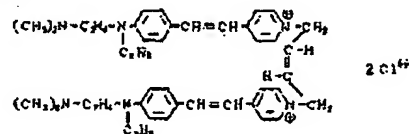


特開第 4-86521 (公)

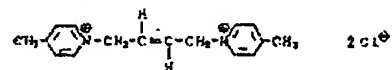
次表に示すアルデヒドを用いると、類似の結  
晶が得られる。

アルデヒド	色調
$(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CHO$	赤
$H_3C-C_6H_4-CHO$	赤褐
$C_2H_5-C_6H_4-CHO$	赤褐
$CHO$	黄
$C_2H_5-C_6H_4-CHO$	赤赤黄
$(H_3C)_2N-C_6H_4-CHO$	赤赤黄
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CHO$	黄

実施例 7

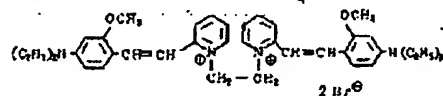


次式



の化合物 7.8 部及び N-エチル-N-β-ジ  
チルアミノエチル-p-アミノベンズアルデヒ  
ド 11 部を、エタノール 50 部中でピペリジン  
1 部を加えて 5 時間連続加熱し、結晶染料を  
分別する。この染料は紙を赤色に発色させる。

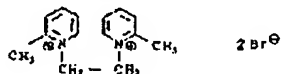
実施例 8



DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

1. JP.54-081

2-メチルキネー4-ジニルアミノベンズアルデヒド2分子の縮合式



の四炭素1,2,7部及びエチルグリコール4部を、ビペリジン2部の存在下に長時間加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に厚層することにより染料を得ると、融点295℃(分解)の染料14部が得られる。以上の染料は青赤色である。

次表に示すアルデヒドを用いると、同様の染料が得られる。

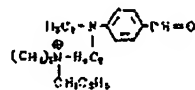
アルデヒド	色調
	赤
	青赤

吸引ろ過し、アルコールで洗浄して乾燥すると、染料15部が得られる。以上の色調は青赤色である。

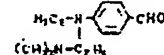
同様に次表に示すアルデヒドを用いられる。

アルデヒド	色調
	青赤
	赤
	青
	青赤
	青

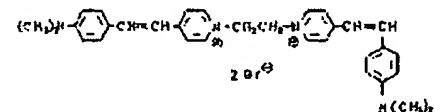
特許第54-86524号



結



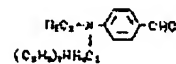
青赤色



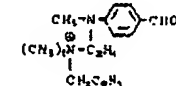
2-ジニルアミノベンズアルデヒド15部及び式



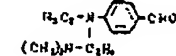
の化合物1,2,7部を、エチルグリコール4部部中でビペリジン2部と共に長時間加熱する。



青

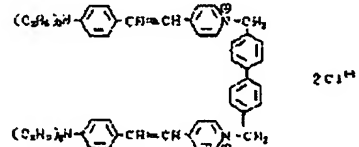


青赤



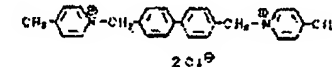
赤

実施例10



2C14

次表



2C15

DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

1. JP,54-081

の四級塩 11 及び 12 のジメチルアミノベンズ  
アルデヒド 9 部を エタノール 50 部中で、ピペ  
リジン 1 部を添加したのち 5 時間連続加熱する。  
アセトン 50 部中に投入し、吸引ろ過すると、  
融点 260 ~ 280 °C の結晶 18 部が得られる。  
この結晶は未含有異性体（パルプ及びさらし墨  
炭）パルプを着色に用い、同様の材料に定量的  
に反応する。

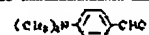
使用した四級塩は次のようにして製造される。  
4,4'-ビスチロールノールビフェニル 124 部及  
び 7-ビロリン 9 部を、エタレングリコール  
モノメチルエーテル 200 部中で 80 ~ 90 °C に加熱する。その温度は迅速に上昇す  
るので、熱を除去せねばならぬ。突然反応の  
終了後、さらに 2 時間連続加熱し、冷却し、そ  
してアセトン 150 部で希釈する。吸引ろ過  
してアセトンで洗浄すると、融点 260 ~ 300 °C の結晶 26 部が得られる。

同様にして反応に示すアルデヒドと反応させ  
ると、類似の結晶が得られる。

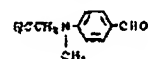
特開 254-86521 (A)

アルデヒド

色調



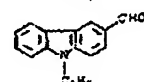
赤



黄緑



黄

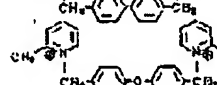


黄緑

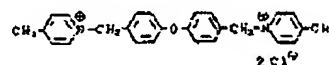
実施例 2 からのアルデヒドと下記の四級塩と  
から、同様に良好な着色剤が得られる。



2 C<sub>15</sub>



2 C<sub>15</sub> 又は



2 C<sub>15</sub>

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

1. JP,54-086

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和53年特許願第150129号(特開昭54-86521号、昭和54年1月10日発行 公開特許公報54-866号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1(1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C09B 25/00		6585-4H

昭 61 1. 6 発行

手続補正書(自発)

昭和60年10月24日

特許庁長官 宇野 實 通 敬 啟

1. 事件の番号 特願昭53-150129号

2. 発明の名称 メタン酸誘 方式 (1)

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

氏 名

(903) パエフ・ブクテングゼンヤフト

(名 称)

4. 代理人

住 所 東京都港区西1丁目4番2号 京橋ビル

氏 名 小 林 正 雄

〒105 電話 (03) 551144

5. 補正命令の日付

昭和 59 年 月 日

6. 補正により追加する発明の項

7. 補正の対象 明細書

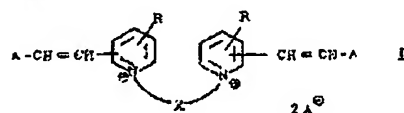
8. 補正の内容

明細書第1頁4行ないし第5頁9行の欄外に「特許庁」の  
次の趣旨の全文を別紙のとおり改める。 60.10.24

補 正 書 (特願昭53-150129号)

特許請求の範囲

1. 一般式

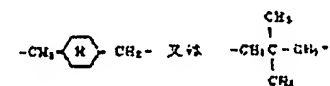
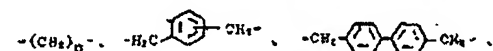


(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、A<sup>⊕</sup>はアミノ、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは硫黄原子を意味し、その隣メチル基はα位又はγ位に結合している)で表わされるメチレン集料。

2. 一般式

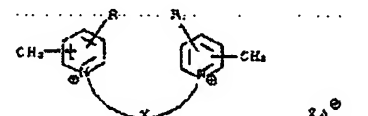


(式中A'は塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されていてもよいN,N-ジ置換アミノフェニル基、インドリル基又はカルバゾイル基、そしてX'は次式



の基を意味し、ここにnは2~10の数を意味し、A<sup>⊕</sup>は前記の意味を有する)で表わされる特許請求の範囲第1項に記載の集料。

3. 一般式



— / —  
(31)

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

DOCUMENT  
DOCUMENT  
@: unavailable

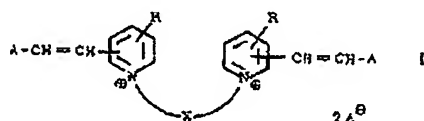
昭 61 1. 6 新

1. JP,54-086

で表わされる化合物を、一般式



(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)  
で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合  
させることを特徴とする、一般式



(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれ  
アリール基又はヘテロアリール基、 $A^B$ はア  
オン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、  
そしてXは橋状原子を意味し、その隣メチル基  
は $\alpha$ 位又は $\beta$ 位に結合している)で表わされる  
メチン染料の製造。』

出願人 ベスフ・アグテエンゲルンヤフ

代理人 井野士 小 林 正 雄

-2-  
<30>

BACK

NEXT

MENU

SEARCH